



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA
PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CROMO USANDO
MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO E
DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA**

Renata Mior

Florianópolis,
novembro/2009.

Renata Mior

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA PRÉ-
CONCENTRAÇÃO DE CROMO USANDO MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-
LÍQUIDO E DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA EM CHAMA**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Coordenador de Estágio: Profa. Dra. Ines Maria Costa
Brighente

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Co-orientador: Doutorando Edmar Martendal

Florianópolis
novembro/2009

Renata Mior

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA ANALÍTICA
PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CROMO USANDO
MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO E DETERMINAÇÃO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA**

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha
Orientador

Prof. Dr. Luís Augusto S. Madureira

Prof. Dr. Daniel L. G. Borges

Florianópolis,
novembro/2009.

Agradecimentos

A Deus, que está sempre presente em minha vida;

Aos meus pais, por todo amor, confiança e apoio em toda minha vida;

A minha família por todo apoio durante esses anos, em especial, meu irmão Mateus e meus tios Luíz Carlos e Leani;

Ao professor Dr. Eduardo Carasek da Rocha pela amizade, paciência e orientação na realização deste trabalho;

Ao doutorando e amigo Edmar Martendal por toda sua ajuda, que foi imprescindível para que este trabalho desse certo;

A minha amiga Carol, que me acompanhou e me apoiou durante todo curso ;

Aos meus amigos Nine, Ale, Fran, Daí, Gabi, Isadora, Tiaguinho, Débora, Elaine, Joyce, Mirela, Diego, Misael, Rodrigo, Tio, William, Rudiney, Tito, Leko, Julio e todos que de alguma forma colaboraram com meu trabalho.

Aos colegas de laboratório: Joyce, Nane, Cris, Gizelle, Jeferson, Marcel, Kalya, Ivan, Fernanda, Rafaella e Giuliana pela amizade, carinho e colaboração indispensável em todas as horas;

Aos prof. do Dep. de Química da UFSC, que são responsáveis por grande parte da minha formação acadêmica;

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Sumário

Índice de Figuras.....	ii
Índice de Tabelas.....	iii
Resumo.....	04
1. Introdução e Justificativa.....	05
2. Revisão Bibliográfica.....	06
2.1. <i>Cromo.....</i>	<i>06</i>
2.2. <i>Espectrometria de Absorção Atômica em Chama.....</i>	<i>07</i>
2.3. <i>Pré-concentração.....</i>	<i>09</i>
2.3.1. <i>Microextração líquido-líquido.....</i>	<i>09</i>
2.4. <i>Otimização multivariada.....</i>	<i>10</i>
3. Objetivos.....	11
3.1. <i>Objetivo Geral.....</i>	<i>11</i>
3.2. <i>Objetivos Específicos.....</i>	<i>11</i>
4. Materiais e Métodos.....	12
4.1. <i>Instrumentação.....</i>	<i>12</i>
4.2. <i>Reagentes.....</i>	<i>12</i>
4.3. <i>Pré-concentração.....</i>	<i>13</i>
5. Resultados e Discussão.....	15
5.1. <i>Seleção de sais inorgânicos (efeito “salting out”).....</i>	<i>15</i>
5.2. <i>Seleção de solventes orgânicos (fase extratora).....</i>	<i>15</i>
5.3. <i>Uso de planejamento multivariado para otimização do sistema de pré- concentração.....</i>	<i>16</i>
6. Conclusões	22
7. Referências Bibliográficas.....	23

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama esquemático dos principais componentes de um F AAS.....	8
Figura 2. Sistema proposto de micro extração líquido-líquido.....	14
Figura 3. Gráfico de Pareto obtido através de planejamento fatorial completo 1.....	17
Figura 4: Diagrama de distribuição das espécies Cr (VI)	18
Figura 5. Gráfico de Pareto obtido através de planejamento fatorial completo 2.....	19

Índice de Tabelas

Tabela 1. Parâmetros operacionais do espectrômetro de absorção atômicas em chama.....	12
Tabela 2. Solubilidade dos sais utilizados.....	15
Tabela 3. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial completo 1.....	16
Tabela 4. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial completo 2.....	18
Tabela 5. Parâmetros analíticos de mérito para determinação de Cr (VI) em amostras aquosas.....	20
Tabela 6. Valores de recuperação de Cr (VI) de obtidas nas amostras submetidas ao procedimento de pré-concentração desenvolvido.....	20

Resumo

Neste trabalho desenvolveu-se uma metodologia para extração e pré-concentração de cromo em amostras aquosas usando um sistema de microextração líquido-líquido (LLME) e detecção por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS). O procedimento de LLME foi realizado pela interação do cromo com acetona em pH 1,2. Nesse pH baixo, o Cr (VI) está na sua forma neutra, H_2CrO_4 , é extraído com acetona e re-extraído para a fase aquosa com uma solução ácida. Quantidades de 10 mL de solução saturada de sulfato de amônio com pH ajustado foram fortificadas (enriquecidas) com o metal em estudo, 700 μL do solvente extrator foi adicionado e após agitação e centrifugação o extrato orgânico é coletado e o Cr (VI) é re-extraído para 200 μL de fase aquosa com um solução ácida e então analisadas diretamente por F AAS. Na primeira etapa de otimização realizou-se a partir de testes simples e visuais a escolha do sal considerando a capacidade de separar fase com o solvente extrator, sendo que apenas a solução aquosa saturada com sulfato de amônio foi capaz de separar fase. Dos solventes orgânicos testados somente a acetona extraiu o cromo. Com isso, a combinação de sulfato de amônio e acetona como modificador da força iônica e solvente extrator, respectivamente, foi a escolhida. Na etapa seguinte foi realizado um planejamento fatorial completo ($N = 2^k + C$, com $k = 3$, onde: N = número de experimentos e k = fatores) em duplicata e com ponto central (C) em duplicata resultando em 20 experimentos. Os três fatores escolhidos foram pH da amostra, volume de acetona e tempo de agitação. Os resultados demonstraram que em pH 1,2 há um aumento na resposta analítica e as outras variáveis não foram estatisticamente significantes. Desta forma, as variáveis volume de acetona, tempo de agitação e pH foram fixadas para a metodologia em 600 μL , 4 min e 1,2, respectivamente. Com as condições otimizadas, os parâmetros analíticos de mérito foram estimados: coeficiente de correlação de 0,998, limite de detecção de 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e fator de enriquecimento de 38. A precisão, avaliada pelo RSD, foi de 4,7%. Águas do rio Carreiro (RS) foram analisadas e não apresentaram concentração de cromo acima do limite de detecção e após adição do analito o teste de recuperação foi de 97-106%.

Palavras chaves: *Cromo, microextração, quimiometria, F AAS.*

1. Introdução e justificativa

Apesar da infinidade de benefícios, a evolução dos processos químicos e o desenvolvimento de novos compostos vieram acompanhados de alguns problemas, dentre os principais está a contaminação do meio ambiente.

Com o crescimento progressivo da urbanização e industrialização, a contaminação de solos, água e ar vem aumentando. Assim, a crescente preocupação com a saúde e meio ambiente tem levado a um controle cada vez maior dos meios de produção e dos níveis de contaminação por compostos químicos.

Os elementos tóxicos são os principais contaminantes encontrados. Estes diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem. São altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los puros na natureza. Normalmente, apresenta-se em concentrações muito baixas, associados a outros elementos químicos, formando minerais em rochas. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (1984) os metais que mais preocupam são o cádmio, cromo, mercúrio, chumbo, níquel, zinco, cobalto, alumínio, manganês, ferro, molibdenio, arsênio e cobre. Alguns desses metais são tóxicos ao homem e ao meio ambiente, outros são considerados essenciais, mas podem tornar-se tóxicos em altas concentrações.

Devido a esses pontos, o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação desses metais traço tem sido um aspecto de interesse.

Com isso, neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia analítica para determinação de Cr (VI) usando microextração líquido-líquido e detecção por espectrometria de absorção atômica em chama.

2. Revisão Bibliográfica

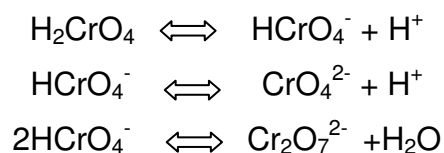
2.1. Cromo

O cromo é um metal de cor cinza, o qual é extraído do minério cromita (FeOCr_2O_3). Entre as inúmeras atividades industriais que utilizam cromo destacam-se a galvanoplastia, siderurgia, preservação da madeira e curtume [1]. Os sais de cromo são as substâncias mais amplamente utilizadas para o curtimento de couro, pois possuem excelentes propriedades, tais como uma extraordinária aptidão para o tingimento e uma maior resistência hidrotérmica em comparação com couros tratados com substâncias vegetais [2].

Como resultado do crescimento dessas atividades industriais devido a sua ampla utilização, o metal cromo tem sido inserido cada vez mais ao meio ambiente. E os resíduos gerados em consequência de tais atividades são as principais fontes de contaminação de cromo em corpos d'água [1].

O cromo trivalente é considerado não essencial para plantas, mas um elemento traço essencial para animais. Este metal é reconhecido atualmente como fundamental para o metabolismo de carboidratos e lipídeos, sendo que sua função está relacionada ao mecanismo de ação da insulina [3]. Enquanto isso, as espécies de Cr(VI) são consideradas carcinogênicas e devido à sua natureza fortemente oxidante (alto potencial de redução) e à fácil permeabilidade nas membranas biológicas, o cromo hexavalente danifica as macromoléculas, proteínas e o DNA [4,5].

Segundo a legislação brasileira, para as águas de classe II e III o teor máximo de Cr é de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (CONAMA 357/05). Em águas naturais as principais espécies do cromo trivalente são dependentes do pH: Cr^{3+} , Cr(OH)^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3 . As principais espécies de Cr (VI) presentes em soluções aquosas são os íons bicromato (HCrO_4^-), cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), além de ácido crômico (H_2CrO_4), que existe em meio ácido concentrado. Os equilíbrios químicos mais estudados envolvendo o Cr(VI) são [6]:



As concentrações relativas das espécies de cromo hexavalente dependem da concentração total de Cr e da acidez em solução.

Devido à crescente contaminação do ambiente por diferentes espécies químicas, as quais apresentam diferentes níveis de toxicidade, um grande número de metodologias foi desenvolvido para a quantificação individual das espécies. [7]

2.2. Espectrometria de Absorção Atômica em Chama.

As técnicas instrumentais freqüentemente utilizadas para determinação elementar incluem: espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) [8], espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) [9], espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP MS) [10] e a espectrometria de absorção atômica com geração química de vapor (CVG AAS). [11]

Dentre as técnicas mencionadas, umas das mais utilizadas para a determinação de vários elementos em diferentes amostras é a espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS), a qual apresenta uma excelente precisão instrumental e, comparativamente aos outros instrumentos citados, apresenta um menor custo de aquisição e manutenção.

O espectrômetro de absorção atômica em chama é constituído basicamente de uma fonte de radiação eletromagnética (lâmpada de cátodo oco), um atomizador (a chama), no qual ocorre a vaporização da amostra e atomização do analito, um monocromador onde o comprimento de onda desejado é isolado e um detector que transforma a radiação em corrente elétrica. O esquema de F AAS é mostrado pelo diagrama apresentado na Figura 1.[12].

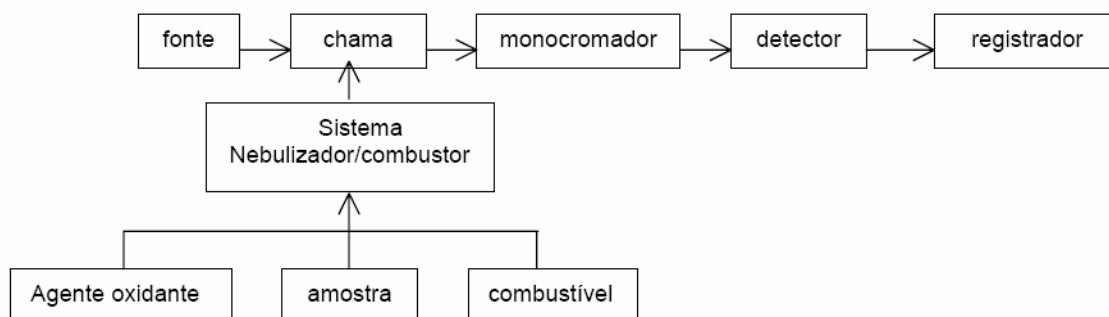


Figura 1. Diagrama esquemático dos principais componentes de um F AAS.

No F AAS, uma amostra líquida é aspirada e nebulizada para a formação de um aerossol (gotículas extremamente pequenas). Quanto menores forem essas gotículas, maior será a eficiência do nebulizador e consequentemente um melhor resultado será conseguido. O aerossol é misturado com o acetileno e comburentes como o ar e/ou óxido nitroso. A mistura é aspirada para a chama cuja temperatura varia de 2100 a 2800° C. Durante a combustão, os átomos de elemento de interesse na amostra são reduzidos ao estado atômico fundamental gasoso, os quais absorvem radiação de comprimento de onda onde cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos. A maioria dessas transições corresponde a comprimentos de ondas nas regiões ultravioleta e visível. Uma certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental, é capaz de absorver radiações de comprimentos de onda iguais aos das radiações que ela, quando excitada, é capaz de emitir. [13]

A técnica possui algumas limitações, tal como o fato desta conseguir detectar concentrações na faixa de miligramas por litro, a torna inadequada para análise de traços (na região de microgramas por litro, ou menor). Esta menor capacidade de detecção, comparada à ET AAS, por exemplo, deve-se à baixa eficiência do sistema de nebulização (somente cerca de 5% da amostra aspirada chega ao atomizador) e ao baixo tempo de residência do átomo no caminho ótico. Esta técnica pode apresentar também dificuldades quanto à determinação de analitos em certas amostras complexas devido à baixa tolerância a interferentes, dificultando a quantificação [14]. Desta maneira, algum método de preparo de amostra deve ser empregado para utilização da técnica de F AAS para determinação de analitos

presentes em amostras complexas e em concentração abaixo do limite de quantificação do instrumento.

2.3. Sistema de Pré-concentração

De maneira a superar as limitações de detectabilidade da técnica F AAS, e conseqüentemente conseguir atingir baixos limites de detecção, é necessário promover uma etapa de extração e pré-concentração dos analitos de interesse. Isto permite a aplicação de uma instrumentação simples e de menor custo de aquisição e manutenção para a medida final da quantidade do analito, além de facilitar a automação das análises. Técnicas como a co-precipitação, extração com solventes (sólido-líquido, líquido-líquido) [15], extração em fase sólida (SPE) [16], extração no ponto nuvem [17], entre outras, têm sido utilizadas para pré-concentração de metais traço. [14]

Dentre as técnicas de extração comumente utilizadas para concentrar analitos, destaca-se a extração líquido-líquido (LLE) e suas variações em escala micro [18], como, por exemplo, microextração em fase sólida (SPME). [19]

2.3.1. Microextração líquido-líquido

A técnica de extração com solvente é uma das técnicas mais clássicas utilizadas, a qual recebe a denominação de extração líquido-líquido (LLE) quando aplicada a amostras aquosas. Ela consiste na separação de analitos e matriz concomitantes pela partição da amostra entre dois líquidos imiscíveis ou fases.

Porém, há algumas desvantagens neste clássico método de extração. Por exemplo, o uso relativamente grande de solventes orgânicos tóxicos que não são miscíveis na amostra aquosa o que pode acarretar em problemas ambientais e de saúde, o custo elevado desses solventes que devem ser de alta pureza e ainda morosidade do processo. Por estes motivos, a LLE tem sido modificada para novas configurações, tais como, a microextração líquido-líquido [20,21], com gota única (SDME) [22] e microextração líquido-líquido dispersiva [23,24]. O princípio destas técnicas é análogo ao da extração líquido-líquido convencional.

A microextração líquido-líquido, sistema de pré-concentração que será aplicada neste trabalho, apresenta vantagens tais como diminuição na quantidade de solventes utilizados, simplicidade de operação, baixo custo e consumo de tempo. [25]

Y. Cai e seus colaboradores usaram a técnica de extração líquido-líquido para extração de ésteres de ftalatos em meio aquoso com solventes orgânicos miscíveis, adicionando sais inorgânicos (efeito “salting-out”) para promover a separação de fases. [26] Para LLE essa adição de sais inorgânicos reforça a partição do analito, pois diminui sua solubilidade nesse meio, mostrando uma eficiência notável na extração. [27]

Vários parâmetros importantes afetam a eficiência e a qualidade da extração. Entre eles está o tipo e a quantidade de sal inorgânico, a razão de fases (volume de amostra/volume de solvente), tempo de extração, grau de agitação e pH da amostra, entre outros fatores.

2.4. Otimização do sistema

Grande parte dos métodos propostos em química analítica é otimizada através do uso de metodologias univariadas, nas quais uma variável é otimizada de cada vez. Desta forma, esse processo requer um grande número de experimentos, requerendo uma grande quantidade de reagentes e tempo. Com isso, procedimentos envolvendo otimizações pelas técnicas multivariadas ou quimiométricas vem sendo muito usados por serem mais econômicos e efetivos, provando serem melhores do que os métodos univariados onde várias variáveis são otimizadas simultaneamente, evidenciando as interações entre as mesmas. [28]

O planejamento fatorial completo é uma das técnicas quimiométricas mais frequentemente aplicadas em otimização multivariada. Tem sido usado para avaliação preliminar da significância de variáveis. O número de experimentos requeridos para isto é calculado como $N = 2^k$, onde k é o número de variáveis. [29]

Neste trabalho, o planejamento fatorial completo será usado para otimização simultânea das variáveis de um sistema de microextração líquido-líquido para pré-concentração e determinação de cromo em matrizes aquosas usando espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS).

3. Objetivos

3.1. *Objetivo Geral*

Desenvolver um método de microextração líquido-líquido para extração de Cr(VI) por F AAS a partir de amostras aquosas.

3.2. *Objetivos específicos*

Otimizar os parâmetros operacionais da microextração líquido-líquido para a extração/pré-concentração de Cr (VI) na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ em amostras aquosas.

Determinar os parâmetros analíticos de mérito através do método proposto: faixa linear de trabalho, precisão, exatidão, fator de enriquecimento, e limite de detecção.

Aplicar o método em amostras de água.

4-Materiais e Métodos

4.1-Instrumentação

Um espectrômetro de absorção atômica Varian SpectrAA 50 (Varian, Victória, Austrália), equipado com atomizador em chama, lâmpada de catodo oco (Hitachi, HLA-4S) foi usado na determinação de cromo. As leituras de absorvância obtidas em área de pico foram realizadas conforme as condições operacionais descritas na tabela abaixo:

Tabela 1: Parâmetros operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama:

<i>Parâmetro</i>	
Comprimento de onda (nm)	357,9
Corrente da lâmpada (mA)	7,0
Largura da fenda (nm)	1,0
Altura do queimador (mm)	20,0
Vazão de acetileno (L min ⁻¹)	2,0
Vazão de ar (L min ⁻¹)	10,0

4.2-Reagentes

As soluções foram preparadas empregando-se água deionizada proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® da Millipore® (Bedford, MA, USA). Todos os reagentes usados foram de grau analítico.

Soluções de trabalho foram preparadas diariamente a partir de diluições adequadas de uma solução estoque (grau absorção atômica) de cromo 100 mg L⁻¹ (SPEX, EUA).

Os solventes orgânicos usados no processo de extração foram acetona, *n*-propanol, metanol e etanol (Merck, Brasil). Esses quatro solventes são miscíveis em água.

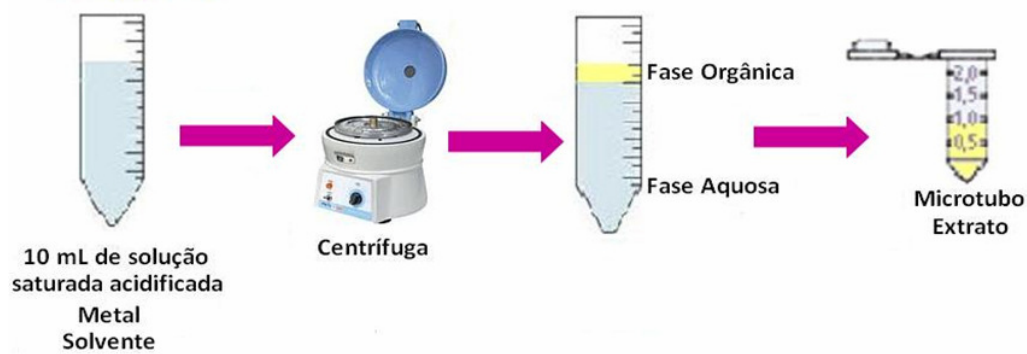
As soluções ácidas, utilizadas na substituição do solvente acetona pelo meio aquoso, foram preparadas com HNO₃ (Merck, Brasil). O efeito da força iônica do meio foi investigado com a utilização do sal sulfato de amônio (Nuclear, Brasil).

Branco foram realizados regularmente para verificação da presença do analito nos reagentes utilizados.

4.3-Sistema de pré-concentração

A Figura 2 mostra o sistema de microextração líquido-líquido empregado neste trabalho. Este tem como princípio a interação do Cr(VI) com acetona em pH 1. Nesse pH baixo, o Cr(VI) está majoritariamente na sua forma neutra, H_2CrO_4 , e é extraído com solvente orgânico polar. Na primeira etapa, 10 mL de amostra foi saturada com sulfato de amônio, adicionou-se solução padrão de Cr(VI) de maneira a obter-se $100 \mu\text{g L}^{-1}$, e o pH foi ajustado com HCl concentrado. A seguir, 700 μL do solvente extrator foram adicionados. Após, o frasco foi agitado objetivando uma eficiente extração, e em seguida levado para a centrífuga, onde permanece por cerca de 1,5 minutos, sendo esse procedimento necessário para acelerar a separação de fases. Logo após, com as fases claramente separadas, a fase orgânica foi coletada com ajuda de uma pipeta de Pasteur e armazenada em um pequeno frasco de 2 mL. Na segunda etapa foram adicionados 200 μL de solução aquosa ácida ao extrato orgânico. Em uma terceira etapa esses extratos acidificados são levados para a estufa com a finalidade de evaporar a acetona. A fase aquosa contendo o metal foi analisada diretamente por F AAS, sendo o sinal analítico a absorvância integrada. O procedimento descrito foi realizado em todas as etapas de otimização do sistema de microextração líquido-líquido proposto.

Etapa 1



Etapa 2

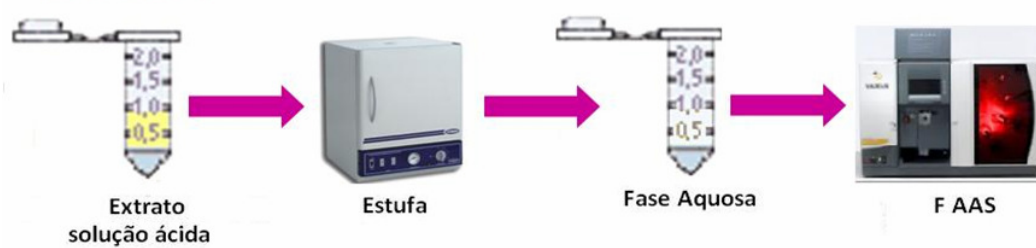


Figura 2: Sistema proposto de microextração líquido-líquido

5. Resultados e Discussão

Para iniciar a otimização desta metodologia foi necessária a realização de alguns testes preliminares para analisar o comportamento da extração do cromo com o solvente extrator.

Em todas as etapas de otimização do sistema foram realizadas extrações em paralelo do branco (amostra sem a adição do metal).

5.1. Seleção de sais inorgânicos (efeito “salting out”)

Para a escolha do sal foram consideradas a força iônica e a capacidade de separar a fase com o solvente. Soluções saturadas dos seguintes sais foram testadas: cloreto de alumínio, cloreto de cálcio, cloreto de sódio e sulfato de amônio. A solução saturada de sulfato de amônio foi escolhida, pois foi a única em que houve separação de fases. Provavelmente a explicação para esse resultado consiste no fato de que a solubilidade desse sal é superior a dos outros sais testados, e com a dupla carga do íon sulfato, atinge-se uma maior força iônica. A solubilidade dos sais avaliados pode ser observada na tabela abaixo:

Tabela 2: Solubilidade dos sais utilizados:

Sal	Solubilidade em g/100 g de H ₂ O (20 ° C)
(NH ₄) ₂ SO ₄	75,4
AlCl ₃	45,8
CaCl ₂	74,5
NaCl	35,9

5.2. Seleção de solventes orgânicos (fase extratora)

A otimização do solvente extrator foi realizada através de extrações com sulfato de amônio saturado em pH em torno de 1. O solvente ideal tem que ser miscível em água (por isso, em princípio, de baixa toxicidade), extrair o Cr(VI) da solução saturada de sulfato de amônio e separar fase. Para isto, os seguintes

solventes foram testados: *n*-propanol, metanol, acetona e etanol. Com o uso de propanol houve separação de fases, mas o analito não foi extraído. Os solventes orgânicos metanol e etanol foram totalmente miscíveis na solução saturada de sulfato de amônio e com isso não houve separação de fase. Acetona como solvente extrator mostrou-se viável, uma vez que houve uma clara separação de fases e a acetona extraiu o Cr(VI) da amostra saturada com sulfato de amônio. Desta maneira, escolheu-se acetona como solvente extrator.

Para reduzir a quantidade de reagentes utilizados, não foi usado complexante, pois em pH baixo, a espécie H_2CrO_4 prevalece, e por estar em meio saturado de sulfato de amônio pelo efeito da força iônica deste sal, o metal vai preferir a fase orgânica por ser neutra também. Sugere-se que a acetona tenha a capacidade de extrair o ácido crômico devido à interação entre essas duas espécies neutras.

5.3. Planejamento multivariado para otimização do sistema de pré-concentração

Usando planejamento fatorial completo ($N = 2^k + C$, com $k = 3$, onde: N = número de experimentos e k = fatores) em duplicata e com ponto central (C) três fatores foram simultaneamente otimizados. Os três fatores escolhidos foram pH da amostra, volume de acetona e tempo de agitação para a extração. As condições fixas do sistema de microextração líquido-líquido foram volume de amostra de 10 mL saturada com sulfato de amônio, concentração de cromo de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e resposta analítica em área de pico. Na Tabela 3 estão dispostos os níveis mínimos, máximos e centrais utilizados para realizar este planejamento.

Tabela 3. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial.

<i>Fator</i>	<i>Mínimo (-1)</i>	<i>Central (0)</i>	<i>Máximo(1)</i>
pH da amostra	1,2	1,7	2,2
Volume de acetona (μL)	500	600	700
Tempo de agitação (min)	1,00	2,00	3,00

A partir dos resultados obtidos e usando análise de variância (ANOVA) e probabilidade estatística ($p = 0,05$) foi construído o gráfico de Pareto para determinar a influência dos fatores e suas interações no sistema.

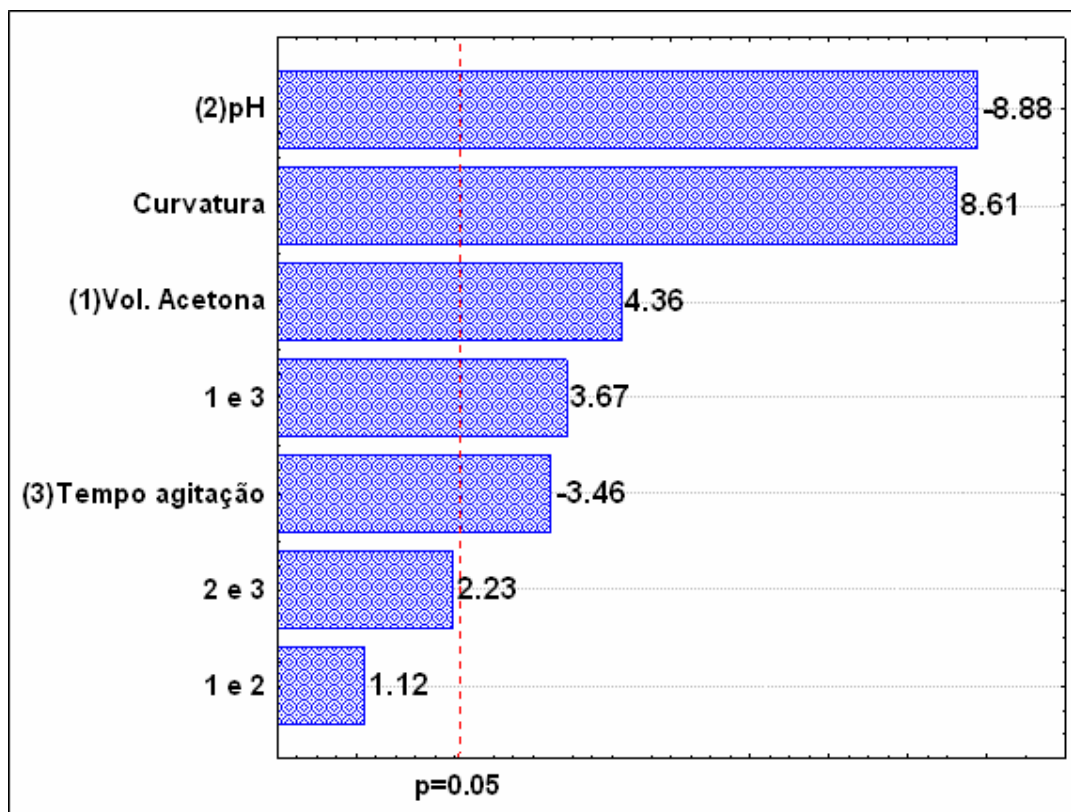


Figura 3. Gráfico de Pareto obtido através de planejamento fatorial completo 1.

O sinal negativo obtido para o pH (Figura 3) indica que com uma diminuição ocorre um aumento na resposta analítica. Isso acontece, pois a espécie neutra H_2CrO_4 é mais abundante em pH mais baixo, como pode ser observado no diagrama de distribuição de espécies de Cr(VI) (Figura 4) [30].

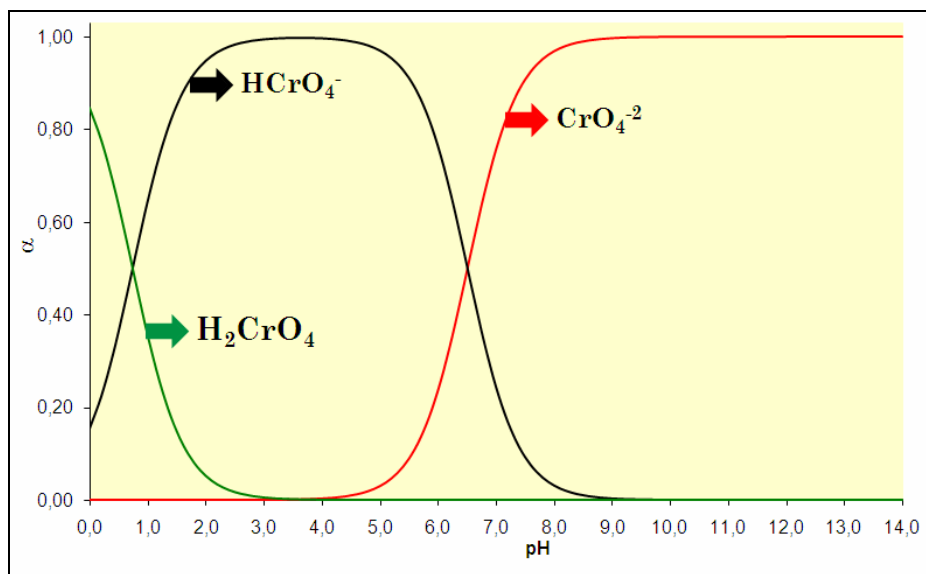


Figura 4: Diagrama de distribuição das espécies Cr(VI)

Um sinal positivo do efeito (4,36) obtido para o volume de acetona indica que um aumento no volume do solvente orgânico acarreta em um aumento na resposta analítica. Como todo o volume de solvente extrator que se separa da amostra aquosa é coletado para obtenção da resposta analítica, é esperada uma melhora na resposta analítica com o aumento do volume extrator, como o obtido.

De acordo com os resultados do primeiro planejamento fatorial, esse estudo foi repetido, porém desta vez com os níveis de cada variável modificados, com o objetivo de se aproximar das condições ótimas. As variáveis e níveis escolhidos para a continuação da otimização encontram-se na Tabela 4, e o gráfico de Pareto resultante na Figura 5.

Tabela 4. Fatores e níveis usados no planejamento fatorial 2.

<i>Fator</i>	<i>Mínimo (-1)</i>	<i>Central (0)</i>	<i>Máximo(1)</i>
pH da solução	0,70	0,95	1,20
Volume de acetona (μL)	550	600	650
Tempo de agitação (min)	3,00	4,50	6,00

Novamente a partir dos resultados obtidos e usando análise de variância (ANOVA) e probabilidade estatística ($p = 0,05$) foi construído o gráfico de Pareto para determinar a influência dos fatores e suas interações no sistema.

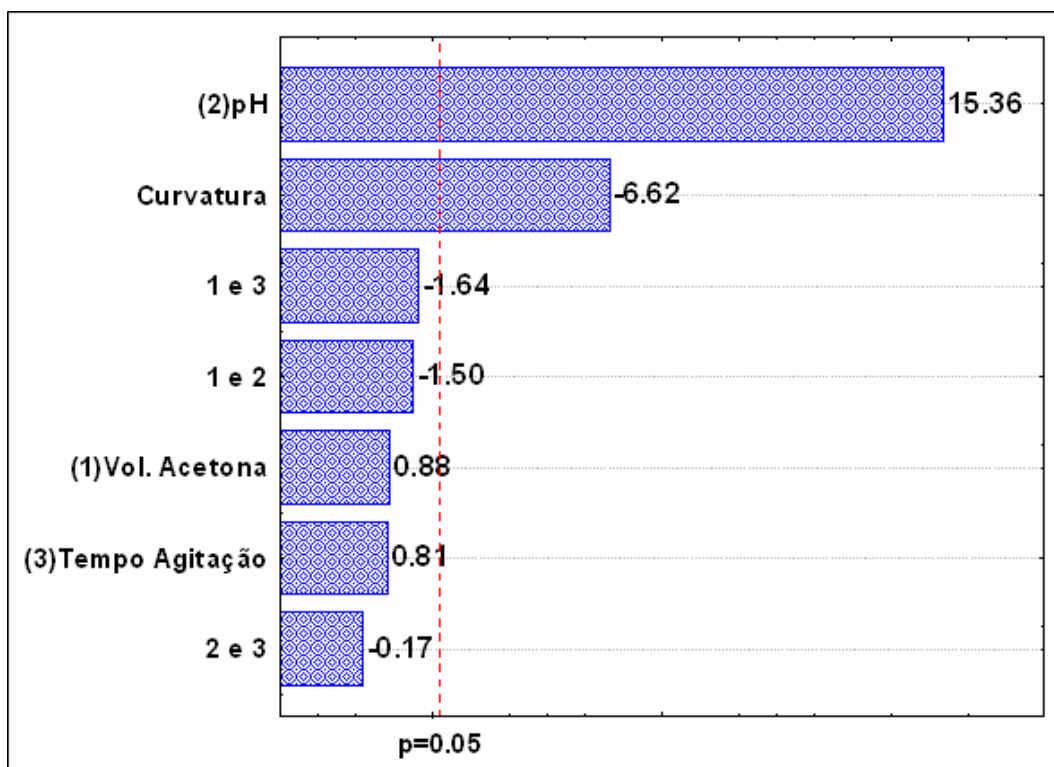


Figura 5. Gráfico de Pareto obtido através de planejamento fatorial completo 2.

De acordo com esse gráfico, observa-se agora um efeito positivo do pH na eficiência de extração, ou seja, as respostas em pH 1,2 são, na média, maiores que em pH 0,7. Embora a espécie extraível de cromo seja mais abundante em pH baixo, o solvente extrator (no caso a acetona) pode estar sendo protonada pelo forte meio ácido, diminuindo assim a interação com a espécie neutra H_2CrO_4 . Assim, o pH ótimo foi atribuído como 1,2. As outras variáveis não foram significativas, indicando que os intervalos estudados correspondem ao intervalo ótimo de resposta, ou seja, correspondem ao intervalo de robustez do método para essas variáveis. O volume de acetona e o tempo de agitação foram fixados para a metodologia em 600 μ L e 4 minutos, respectivamente.

A partir das variáveis otimizadas foi possível obter os parâmetros analíticos de mérito, dispostos na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros analíticos de mérito para determinação de Cr(VI) em amostras aquosas.

Faixa linear de estudada	10 – 100 $\mu\text{g L}^{-1}$
Coeficiente de correlação (R)	0,998
Desvio padrão relativo (RSD) (45 $\mu\text{g L}^{-1}$, n = 5)	4,7%
Limite de detecção (LOD)	3 $\mu\text{g L}^{-1}$
Limite de quantificação (LOQ)	10 $\mu\text{g L}^{-1}$
Fator de enriquecimento (EF)	38

Esta metodologia proposta foi utilizada para a determinação de Cr(VI) em amostras de água de captação do Rio Carreiro (Serafina Corrêa, RS), água da rede de abastecimento de Florianópolis (SC). A concentração do analito ficou abaixo do limite de detecção.

Para verificar a exatidão do método, foram aplicados testes de recuperação. As inclinações das curvas de calibração das amostras foram comparadas com a curva de calibração externa com água deionizada. A recuperação foi expressa como a relação entre as inclinações entre as curvas das amostras e da curva padrão em água (Tabela 6).

Tabela 6: Valores de recuperação de Cr(VI) obtidas nas amostras submetidas ao procedimento de pré-concentração desenvolvido.

Amostras	Faixa adição ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água do Rio Carreiro (RS)	0 – 100	95,6 – 102,2
Água da rede de abastecimento de Florianópolis(SC)	0 – 100	97,8 – 105,7

A faixa de recuperação para ambas as amostras ficou numa faixa aceitável, indicando que o método sofre pouca influência dos componentes da matriz.

6. Conclusão

O método multivariado utilizado neste trabalho foi adequado para otimização do sistema proposto e apresenta a vantagem de mostrar a interação simultânea entre as variáveis e menos experimentos são realizados quando comparado com a otimização univariada.

O sistema de microextração líquido-líquido proposto nesse trabalho apresenta como vantagens o baixo consumo de solventes orgânicos, fatores de enriquecimento satisfatórios, dispensa o uso de agente complexantes e de reagentes tóxicos, além de ser um método simples. O método apresentou limites de detecção satisfatórios, levando em consideração que foi utilizado uma técnica instrumental simples. O limite de detecção poderia ser diminuído se uma técnica de detecção mais sensível fosse utilizada, como GF AAS, por exemplo. Outros elementos que formem espécies não carregadas em um determinado pH em princípio também poderiam ser extraídos por essa técnica.

7. Referências Bibliográficas

- [1] MARTENDAL, E. MALTEZ H. F., CARASEK E.; *Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples determined by selective separation and preconcentration on silica gel chemically modified with niobium(V) oxide*,. **Journal of Hazardous Materials** **161**, (2009), 450 - 456.
- [2] ABREU M.A., TOFFOLI S.M., *Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics*. **Ceramics International** **35**, (2009), 2225 –2234.
- [3] FERREIRA, A. D. Q.; *O impacto do cromo nos sistemas biológico*. **Química Nova** **25**, (2002), 4, 572-578.
- [4] MATOS G. D., *Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration by cloud point extraction*. **Microchemical Journal** **92**, (2009), 135–139.
- [5] BÉNI, Á.; KAROSI, R.; POSTA, J., *Speciation of hexavalent chromium in waters by liquid–liquid extraction and GFAAS determination*. **Microchemical Journal** **85**, (2007), 103–108.
- [6] SENA, M. M.; COLLINS, C. H.; COLLINS, K.; *E Aplicação de métodos quimiométricos na especiação de Cr (VI) em solução aquosa*. **Química Nova** **24**, (2001) 3, 331-338.
- [7] ZHANG, L.; MORITA, Y. K.; SAKURAGAWA, A.; ISOZAKI, A.; *Inorganic speciation of As(III,V), Se(IV,VI) and Sb(III,V) in natural water with GF-AAS using solid phase extraction technology*. **Talanta** **72**, (2007), 723–729.
- [8] BOEVSKI, I.; DASKALOVAU, N.; HAVEZOV, I.; *Determination of barium, chromium, cadmium, manganese, lead and zinc in atmospheric particulate matter by*

inductively coupled plasma atomic emission spectrometry ICP-AES. Spectrochimica Acta Part B **55**,(2000), 1643 - 1657.

[9] OLIVEIRA, E. P.; SANTELLI, R. E.; CASSELLA, R. J.; *Combined use of Pd and HF as chemical modifiers for the determination of total chromium in produced waters from petroleum exploration by ET AAS. Microchemical Journal* **89**, (2008), 116–122.

[10] BRAVOA, I. D. B.; CASTROA, R. S.; Riquelme, N. L.; DIAZ, C. T.; GOYENAGAA, D. A.; *Optimization of the trace element determination by ICP-MS in human blood serum - Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **21**, (2007), 14–17.

[11] SOLA-LARRAÑAGA, C.; NAVARRO-BLASCO I.; *Optimization of a slurry dispersion method for minerals and trace elements analysis in infant formulae by ICP OES and FAAS. Food Chemistry* **115**, (2009), 1048–1055.

[12] BEATY, R.D.; *Concepts, instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry. Perkin Elmer*, 1993.

[13] LAJUMEN, L. H. J.; *Spectrochemical Analisis by atomic Absorption and emission. Royal Society of chemistry, Cambridge*, 1992.

[14] BUDZIAK D.; SILVA, E. L.; ROCHA E. C.; CAMPOS, S. D.; *Aplication of Nb₂O₅-SiO₂ in Pre-Concentration and Determination of Copper and Cadmium by Flow System with Flame Atomic Absorption Spectrometry. Microchimica Acta (Online)* **141**, (2003), 169-174.

[15] SHAHAWI, M. S. E.; BASHAMMAKH, A. S.; BAHAFFI, S. O.; *Chemical speciation and recovery of gold(I,III) from wastewater And silver by liquid–liquid extraction with the ion-pair reagent Amiloride mono hydrochloride and AAS determination. Talanta* **72**,(2007),1494–1499.

- [16] CAPELO, J.L.; FILGUEIRAS, A.V.; LALILLA, I.; BENDICHO, C.; *Solid-liquid extraction of copper from slurried samples using high intensity probe sonication for electrothermal atomic absorption spectrometry*. **Talanta** **50**, (1999), 905–911
- [17] SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z.; *Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem*. **Ecletica Química** **31**, (2006), 73 – 80.
- [18] BUDZIAK, D.; MARTENDAL, E.; CARASEK, E.; *New poly(ethylene glycol) solid-phase microextraction fiber employing zirconium oxide electrolytically deposited onto a NiTi alloy as substrate for sol-gel reactions*. **Journal of Chromatography A**, **1198–1199**, (2008), 54–58
- [19] KAUR, V.; MALIK, A. K.; *A new method for simultaneous determination of Co(II), Ni(II) and Pd(II) as morpholine-4-carbodithioate complex by SPME–HPLC–Uvsystem*. **Talanta** **73**, (2007), 425–430.
- [20] XU, L.; BASHEER, C.; LEE, H. K.; *Chemical reactions in liquid-phase*. **Journal of Chromatography A**, **1216**, (2009), 701–707.
- [21] NAZARI S.; *Liquid phase microextraction and ultratrace determination of cadmium by modified graphite furnace atomic absorption spectrometry*. **Journal of Hazardous Materials** **165**, (2009), 200–205.
- [22] PENA, F.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C.; *Immersed single-drop microextraction interfaced with sequential injection analysis for determination of Cr(VI) in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry*. **Spectrochimica Acta Part B** **63**, (2008), 498–503.
- [23] RIVAS, R. E.; GARCÍA, I. L.; CÓRDOBA, M. H.; *Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry*. **Spectrochimica Acta Part B** **64**, (2009), 329–333

- [24] ANTHEMIDIS, A. N.; IOANNOU, K. I. G.; *On-line sequential injection dispersive liquid–liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples. Talanta* **79**, (2009), 86–91.
- [25] CARASEK, E.; TONJES, J. W.; SCHARF, M.; *A new method of microvolume back extraction procedure for enrichment of Pb and Cd and determination by flame atomic absorption spectrometry. Talanta* **56**, (2002), 185–191
- [26] CAI, Y.; SHI, Y.; LIU, J.; MOU, S.; LU, Y.; *A liquid–liquid extraction technique for phthalate esters with water-soluble organic solvents by adding inorganic salts. Microchim Acta* **157**, (2007), 73–79.
- [27] SALEH, A.; YAMINI, Y.; FARAJI, M.; SHARIATI, S.; REZAEI, M.; *Hollow fiber liquid phase microextraction followed by high performance liquid chromatography for determination of ultra-trace levels of Se(IV) after derivatization in urine, plasma and natural water samples. Journal of Chromatography B* **877**, (2009), 1758–1764.
- [28] BIANCHIN J. N.; MARTENDAL, E.; MIOR, R.; ALVES, N. V.; ARAÚJO, T. S. C.; COELHO, M. M. N.; CARASEK, E.; *Development of a flow system for the determination of cadmium in fuel alcohol using vermicompost as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. Talanta* **78**, (2009), 333–336.
- [29] TUZEN M.; SOYLAK, M.; CITAKA D.; FERREIRA, H. S.; KORN, M.G.A.; Bezerra, A. M.; *A preconcentration system for determination of copper and nickel in water and food samples employing flame atomic absorption spectrometry. Journal of Hazardous Materials* **162**, (2009), 1041–1045.
- [30] CLESCERIL, S.; GRENBORG, A. E.; EATON, D. A.; *Standard methods for examination of water and wastewater. United Book Press, Inc. Baltimore, U.S.A. 20° EDIÇÃO*, 1998.